第 27 卷 第 2 期 2015年3月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.2 Mar. 2015

Al/H62黄铜和Al/304不锈钢在乙二醇溶液中的电偶腐蚀

范金龙 龚 敏 侯 肖 李兴强 罗焱桄 康 波 孙 伟 郭美波 梁贤忠

四川理工学院材料与化学工程学院 自贡 643000

摘要： 采用电化学方法研究了浓度、温度、阴阳极面积比的变化对乙二醇水溶液中3A21铝合金/H62黄铜(Al/Cu)、3A21铝合金/304不锈钢 (Al/SS) 两种电偶对的腐蚀行为的影响。通过扫描电子显微镜观察了电偶对中铝合金局部腐蚀形貌。结果表明：随着乙二醇浓度的升高，Al/Cu和Al/SS电偶对的平均电偶电流密度 I_g 下降。随着温度的升高或 S_c/S_a 比例的增大，Al/Cu和Al/SS电偶对的 I_g 增大；相同条件下，Al/Cu电偶对 I_g 均大于Al/SS电偶对，Al/Cu和Al/SS两种电偶对具有相似的电偶腐蚀规律。

关键词： 3A21铝合金　H62黄铜　304不锈钢　乙二醇水溶液

中图分类号： TG172　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1002-6495(2015)02-0147-06

Galvanic Corrosion Behavior of Couples of 3A21 Al-Alloy/H62 Brass and 3A21 Al-Alloy/304 Stainless Steel in Ethylene Glycol-water Solutions

FAN Jinlong, GONG Min, HOU Xiao, LI Xingqiang, LUO Yanguang, KANG Bo, SUN Wei, GUO Meibo, LIANG Xianzhong

School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science &Engineering, Zigong 643000, China

Abstract: The influence of the ethylene glycol concentration, temperature and the ratio of cathode-to-anode area on galvanic corrosion of two couples of 3A21 Al-alloy/H62 brass (Al/Cu) and 3A21 Al-alloy/304 stainless steel (Al/SS) was studied in ethylene glycol-water solutions by means of electrochemical methods. Then the localized corrosion morphology of 3A21 alloy, which was the anode in the two galvanic couples, was examined by scanning electron microscope (SEM). The results showed that the average galvanic current densities (I_g) of the two couples Al/Cu and Al/SS decreased with the increasing ethylene glycol concentration, but increased with the rising temperature and ratio of cathode-to-anode area. Although the galvanic couples of Al/Cu and Al/SS exhibited similar corrosion behavior, the i_g of galvanic couple Al/Cu was greater than that of the couple Al/SS under the same test condition.

Key words: 3A21aluminum alloy, H62 brass, 304 stainless steel, ethylene glycol-water solution

定稿日期： 2014-05-22

基金项目： 四川理工学院省级大学生创新创业训练计划项目(2013110622026) 和四川理工学院研究生创新基金(y2012012)资助

作者简介： 范金龙，男，1989年生，硕士生

通讯作者： 龚敏，E-mail：gongmin@suse.edu.cn 研究方向为材料腐蚀与防护

DOI：10.11903/1002.6495.2014.148

1 前言

腐蚀介质中，两种不同电位的金属接触后，高电位金属腐蚀破坏速度减小，低电位金属腐蚀破坏速度增大的现象叫做电偶腐蚀[1]。某型铝制发动机主体材料为3A21铝合金，冷却系统阀门采用304不锈钢、接口处采用H62黄铜，冷却液为乙二醇型冷却液。冷却系统在使用过程中出现了因严重腐蚀而漏

液的情况，影响了冷却系统的正常工作，存在安全隐患。目前，国内外已有一些关于Mg、Al、Fe等合金单金属状态下在乙二醇体系下的腐蚀行为研究[2-8]，但关于铝合金和黄铜、不锈钢组成电偶对后，在乙二醇水溶液中的电偶腐蚀行为研究鲜有报道。因此，研究铝合金与H62黄铜、304不锈钢在乙二醇水溶液中的电偶腐蚀行为具有较大的现实意义。

2 实验方法

实验所用铝材为3A21铝合金 (Al-Mn系合金)，由中国铝业股份有限公司提供。铜合金为H62黄铜，不锈钢为304不锈钢。将3A21铝合金、H62黄铜、304不锈钢3种合金加工成厚度为3 mm的30 mm×25 mm，25 mm×15 mm，7.5 mm×5 mm尺寸 (对应实验面积为7.5，3.75和0.375 cm^2) 试样若干，用以制作不同面积比的电偶对。将线切割后的金属试样各个面打磨光滑，背面中心锡焊，并引出等长度的铜导线，用环氧树脂密封，封装缺陷处用AB胶补封。制作好的电偶对包括Al/H62黄铜偶对 (Al/Cu) 和Al/304不锈钢偶对 (Al/SS)。每种电偶对实验面积比分别为S_{Al}∶$S_{Cu(SS)}$=20∶1，S_{Al}∶$S_{Cu(SS)}$=1∶1，S_{Al}∶$S_{Cu(SS)}$=1∶20。偶合金属之间的平行距离为2 mm。实验前将制作好的电偶对用金相砂纸逐级打磨至1200#，打磨时保持方向一致，避免异种金属碎屑交叉污染。除去表面灰渣等污物，用无水乙醇和去离子水洗净后冷风吹干待用。

参照HB5374-1987及GB/T15748-1995[9,10]。将Al/Cu偶对和Al/SS偶对分别浸入150ml乙二醇水溶液[11]中，液面高出实验面10 mm。实验面朝上，以便观察实验现象。分别研究Al/Cu偶对和Al/SS偶对在不同体积浓度、温度、阴阳极面积比条件下铝合金的电偶腐蚀行为。实验中将阴极相和阳极相通过铜线短接在一起。利用零阻电流表测量电偶腐蚀电流强度i_g，利用CHI660电化学工作站测量电偶对电偶电位E_g。电偶腐蚀参数测量间隔为1 h，实验周期为20 h，实验过程中补水时尽量不搅动溶液。电偶腐蚀实验后，利用VEGA-3型扫描电子显微镜 (SEM) 观察铝合金腐蚀微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 Al/Cu偶对电偶腐蚀

3.1.1 不同浓度下Al/Cu偶对电偶腐蚀　30 ℃下，将S_{Al}∶S_{Cu}=1∶1的Al/Cu偶对(单相实验面积均为3.75 cm^2)，浸泡在0%，33.3%和65%乙二醇水溶液中。分别测试电偶对电偶电流强度i_g和电偶电位E_g。结果见图1。

由图1可知，电偶腐蚀电流i_g随乙二醇浓度的升高而减小，这是因为在水溶液中，乙二醇浓度越高，乙二醇在铝合金表面覆盖率越大，铝合金腐蚀倾向变小。铝合金在0%，33.3%和65%乙二醇水溶液中对应的平均电偶电流强度分别为50.36，32.92和20.62 μA (对应的平均电偶电流密度I_g分别为13.43，8.78和5.50 μA·cm^{-2})。按HB5374-87规定，铝合金电偶腐蚀敏感性等级分别为E级、D级和D级。这说明在短期腐蚀内 (乙二醇酸化前)，乙二醇浓度的升高有助于减缓铝合金的电偶腐蚀速率。电偶腐蚀电流I_g随着腐蚀时间的延长不断波动，这是腐蚀电偶腐蚀过程中，铝合金和黄铜表面状态不断改变的结果。33.3%和65%浓度乙二醇水溶液中，电偶腐蚀电流i_g在波动中达到平衡，这是因为在乙二醇的保护作用下，铝合金表面氧化膜的破坏与修复达到了平衡。当溶液不含乙二醇 (浓度为0%) 时，腐蚀电流i_g随时间的延长逐渐增大，这说明铝合金表面缺少乙二醇的保护，氧化膜的破坏作用大于了修复作用，氧化膜的破坏与修复未达到平衡。

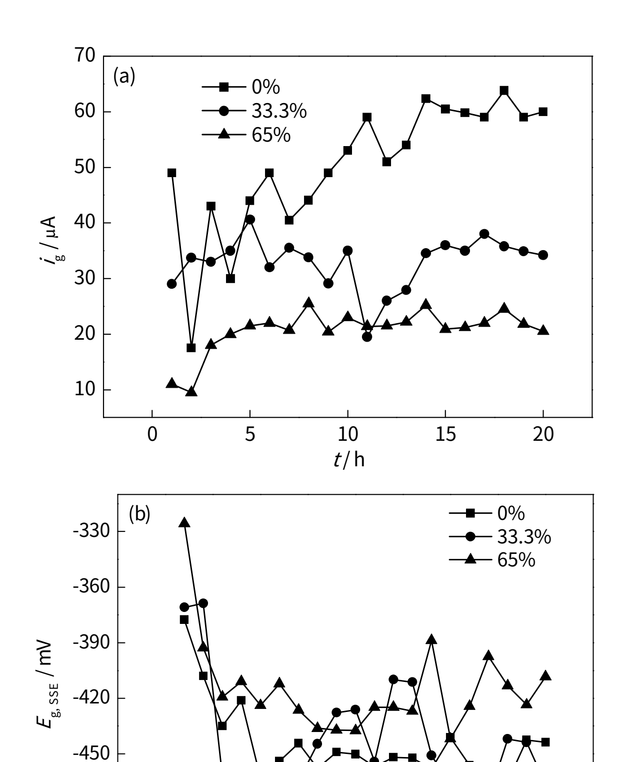
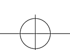


图1 Al/Cu电偶对在不同浓度乙二醇水溶液中的电偶电流和电偶电位

Fig.1 Galvanic current (a) and galvanic potential (b) of Al/Cu galvanic couple in different concentration of ethylene glycol-water solutions at 30 ℃



3.1.2 不同温度下Al/Cu偶对电偶腐蚀　将S_{Al}∶S_{Cu}=1∶1的Al/Cu偶对分别在30，60和90 ℃下，浸泡在65%浓度乙二醇水溶液中。测定电偶对电偶电流强度i_g、电偶电位E_g。结果见图2。

由图2可知，随着温度升高，电偶电流i_g呈升高趋势，铝合金表面腐蚀加剧。30 ℃下，电偶电流i_g和电偶电位E_g较为稳定。60和90 ℃下，电偶电流i_g和电偶电位E_g波动较大。说明温度升高后，铝合金表面氧化膜生成和溶解反应均变得剧烈，两者竞争导致电偶电流发生剧烈的波动。30，60和90 ℃下铝合金表面平均电偶电流强度分别为20.62，48.04和59.7 μA (对应的平均电偶电流密度I_g分别为5.50，12.81和15.92 μA·cm^{-2})。对应的电偶腐蚀敏感性等级分别为D级、E级和E级，说明温度对电偶腐蚀的影响相当大。

3.1.3 不同面积比的Al/Cu偶对电偶腐蚀　30 ℃下，将S_{Al}∶S_{Cu}=20∶1，S_{Al}∶S_{Cu}=1∶1，S_{Al}∶S_{Cu}=1∶20面积比的Al/Cu偶对浸泡在65%浓度乙二醇水溶液中。面积比为1∶1的电偶，单相实验尺寸为3.75 cm^2；面积比为20∶1或1∶20的电偶对，单相实验尺寸分别为7.5和0.375 cm^2。实验结果见图3。

由图3可知，当Al/Cu偶对S_{Al}∶S_{Cu}=1∶1时，电偶腐蚀电流i_g最大，其次是S_{Al}∶S_{Cu}=1∶20的电偶对，i_g最小的是S_{Al}∶S_{Cu}=20∶1的电偶对。当铝合金和其它金属接触构成电偶对时，电偶电流强度可由下式描述[12]：

$$i_g = \frac{E_c - E_a}{R_a + R_c + R_s} \tag{1}$$

式 (1) 中，E_a和E_c分别是偶对的阳极相和阴极相在腐蚀介质中的自腐蚀电位，R_a和R_c为阳极和阴极表面的极化电阻，R_s为阴阳极之间的溶液电阻。由此可见，i_g的大小取决于阴阳极电位差、阴阳极极化电阻、阴阳极之间的溶液电阻。这3个因素共同作用，导致图3中腐蚀电流强度：$i_{g(1:1)}>i_{g(1:20)}>i_{g(20:1)}$。针对于面积对电偶腐蚀电流强度影响的原理，陈兴伟等[13]认为更小的电极面积减少了电极反应的场所，导致电极反应阻力增大，致使电偶电流强度i_g减小。

由图3，S_{Al}∶S_{Cu}=20∶1，S_{Al}∶S_{Cu}=1∶1，S_{Al}∶S_{Cu}=1∶20 3种面积比的Al/Cu电偶对，对应的铝合金表面均电偶电流强度分别为4.20，20.62和14.52 μA (对应的平

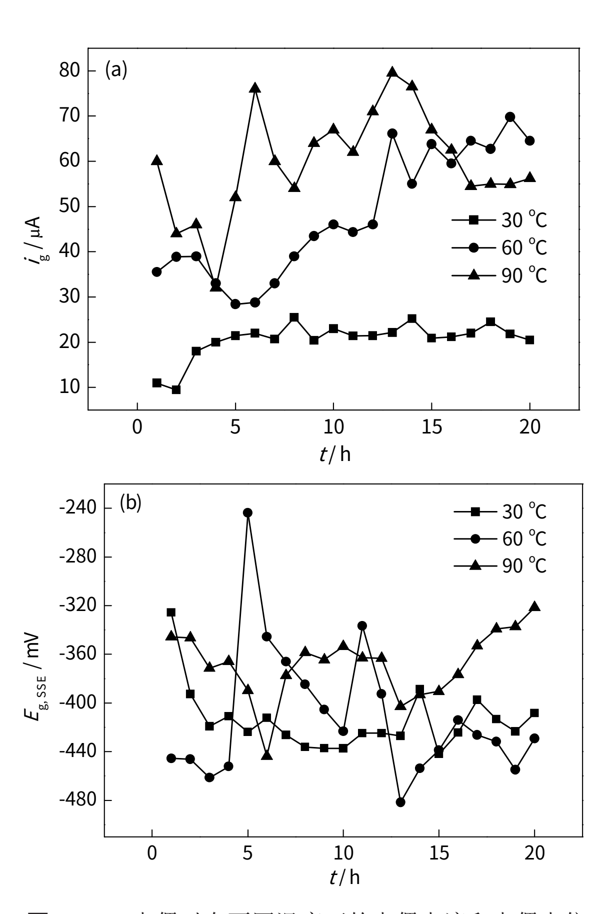


图2 Al/Cu电偶对在不同温度下的电偶电流和电偶电位

Fig.2 Galvanic current (a) and galvanic potential (b) of Al/Cu galvanic couple in ethylene glycol-water solutions at different temperature

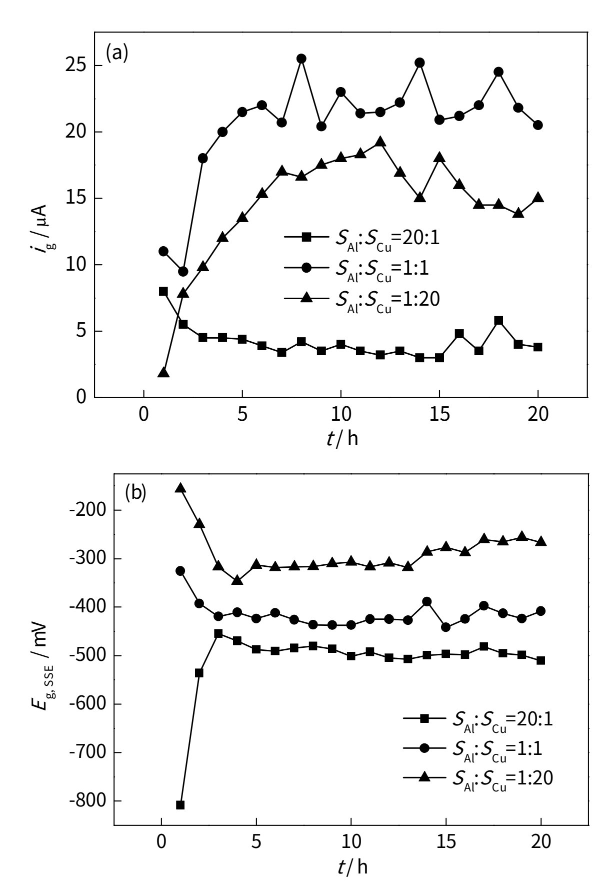


图3 不同面积比Al/Cu电偶对的电偶电流和电偶电位

Fig.3 Galvanic current (a) and galvanic potential (b) of Al/Cu galvanic couple with different area ratio

均电偶电流密度 I_g 分别为0.56，5.50和38.73 μA·cm^{-2})。对应的电偶腐蚀敏感性等级分别为B级、D级和E级。实际上，当平均电偶电流密度超过10 μA·cm^{-2}时，电偶腐蚀敏感性就为E级。由此可见，大阴极小阳极的电偶结构对电偶阳极具有巨大的电偶破坏作用。

3.1.4 腐蚀形貌分析　电偶腐蚀20 h后，将试样取出，冷风吹干后采用扫描电子显微镜观察去除腐蚀产物前后，铝合金的微观腐蚀形貌。Al/Cu偶对在90 ℃下，65%乙二醇水溶液中腐蚀后，铝合金表面腐蚀严重处的微观形貌见图4。

由图4可知，电偶腐蚀过程中，铝合金表面主要腐蚀类型为孔蚀。蚀孔内活性腐蚀区产生的 Al^{3+} 与溶液中 OH^- 结合生成 $Al(OH)_3$，并沉淀在孔蚀处。这个过程阻碍了缺陷的自愈，促进了孔蚀的发展。产物的堆积引起的自愈障碍与电偶腐蚀协同作用下，铝合金的腐蚀愈加严重。

3.2 Al/SS偶对电偶腐蚀

3.2.1 不同浓度下Al/SS偶对电偶腐蚀　30 ℃下，将 S_{Al}∶S_{SS}=1∶1的Al/SS偶对浸泡在0%，33.3%和65%乙二醇水溶液中。分别测试电偶对电偶电流强度 i_g、电偶电位 E_g。结果见图5。

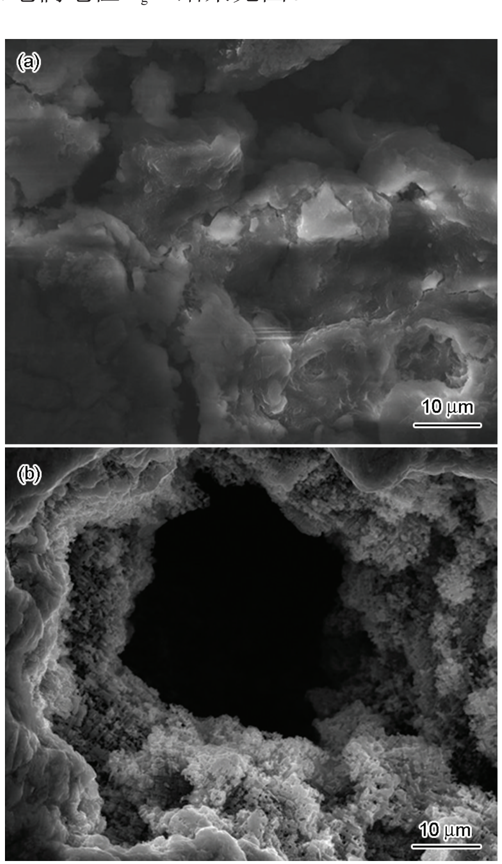


图4 铝合金去除腐蚀产物前后的局部微观形貌

Fig.4 Localized corrosion morphologyies for aluminum alloy before (a) and after (b) removing corrosion products

由图5可知，3A21铝合金与304不锈钢组成电偶对后，由于铝合金和不锈钢表面状态都在不断发生改变，导致电偶电位 E_g 波动较大。电偶电流 i_g 在偶接后迅速达到相对稳定。Al/SS偶对的铝合金在0%，33.3%和65%乙二醇水溶液中对应的平均电偶电流强度分别为21.60，7.61和4.05 μA (对应的平均电偶电流密度 I_g 分别为5.76，2.03和1.08 μA·cm^{-2})。其电偶腐蚀敏感性等级分别为D级、C级和C级。相较于Al/Cu电偶对，每个浓度下Al/SS电偶对的铝合金表面电偶电流密度要小得多。这是因为，相比于黄铜，不锈钢表面有良好的钝化膜，钝化膜影响电子在不锈钢表面的传递，降低了不锈钢表面阴极反应的强度[14]。导致Al/SS电偶对电偶电流密度小于Al/Cu电偶对的电偶电流密度。

3.2.2 不同温度下Al/SS偶对电偶腐蚀　将 S_{Al}∶S_{SS}=1∶1的Al/SS电偶对分别在30，60和90 ℃下，浸泡在65%浓度乙二醇水溶液中进行实验。结果见图6。

由图6可知，铝合金和不锈钢偶接，电偶电位 E_g

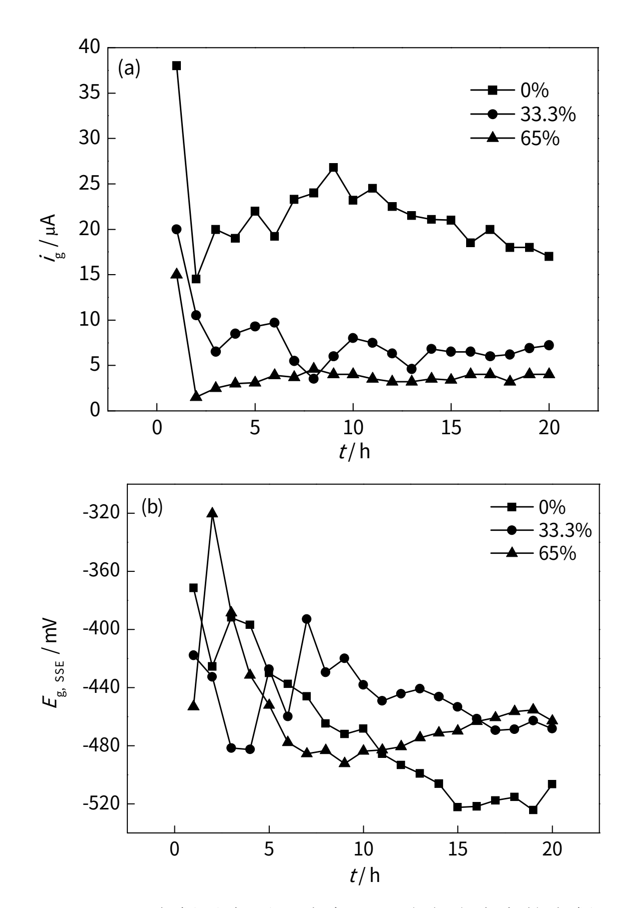
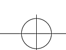


图5 Al/SS电偶对在不同浓度乙二醇水溶液中的电偶电流和电偶电位

Fig.5 Galvanic current (a) and galvanic potential (b) of Al/SS steel galvanic couple in different concentration of ethylene glycol-water solutions at 30 ℃



稳定后，随着温度升高，电偶电位E_g逐渐下降。电偶电流i_g随着温度的上升而增大。温度较低时，电偶电流波动不明显。温度较高时，电偶电流波动较大，说明Al/SS偶对的铝合金表面反应加剧。30，60和90 ℃下铝合金表面平均电偶电流强度分别为4.05，26.89和43.91 μA (对应的平均电偶电流密度I_g分别为1.08，7.17和11.71 μA·cm^{-2})。对应的电偶腐蚀敏感性等级分别为C级、D级和E级。由于304不锈钢

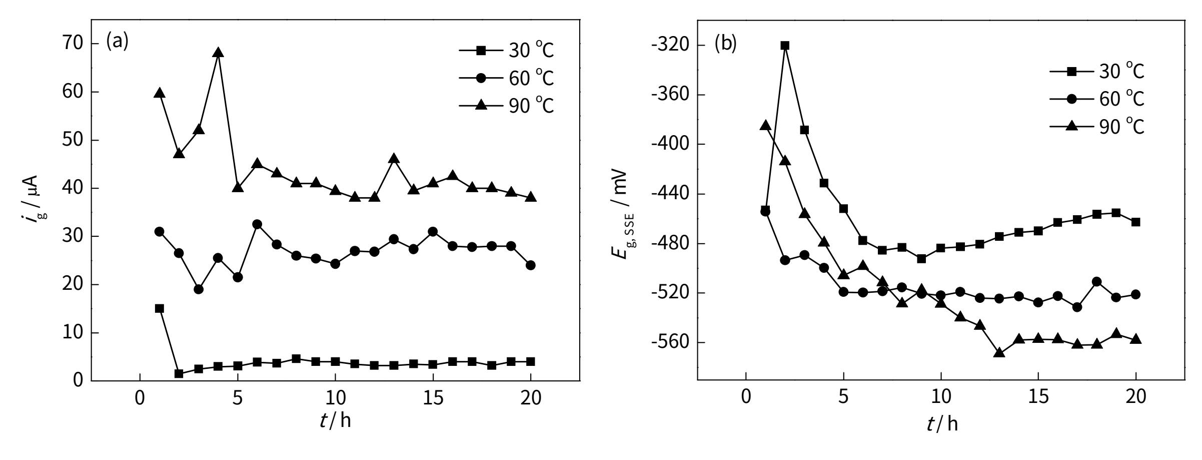


图6 Al/SS电偶对在不同温度下的电偶电流和电偶电位

Fig.6 Galvanic current (a) and galvanic potential (b) of Al/SS steel galvanic couple in ethylene glycol-water solutions at different temperature

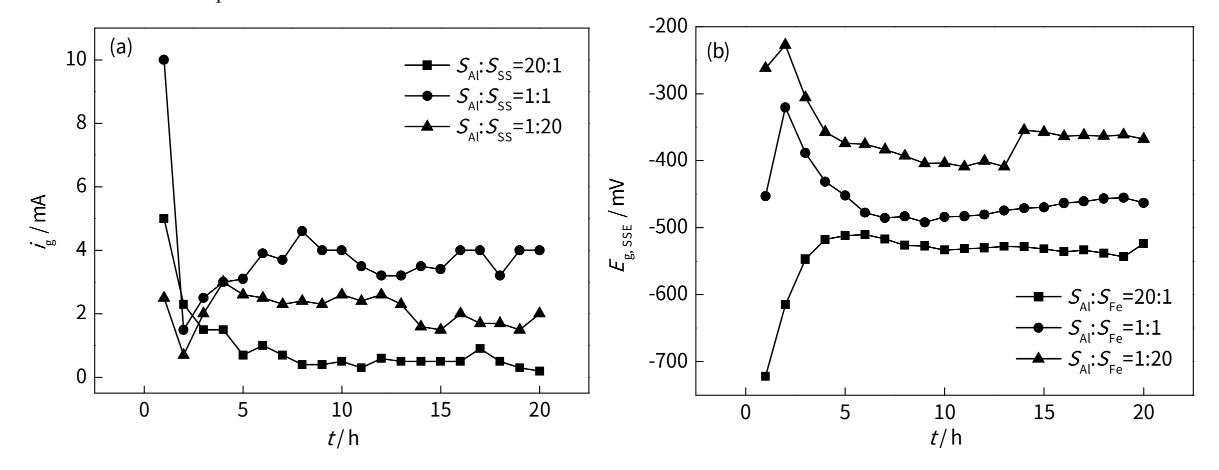


图7 不同面积比Al/SS电偶对的电偶电流和电偶电位

Fig.7 Galvanic current (a) and galvanic potential (b) of Al/SS steel galvanic couple with different area ratio

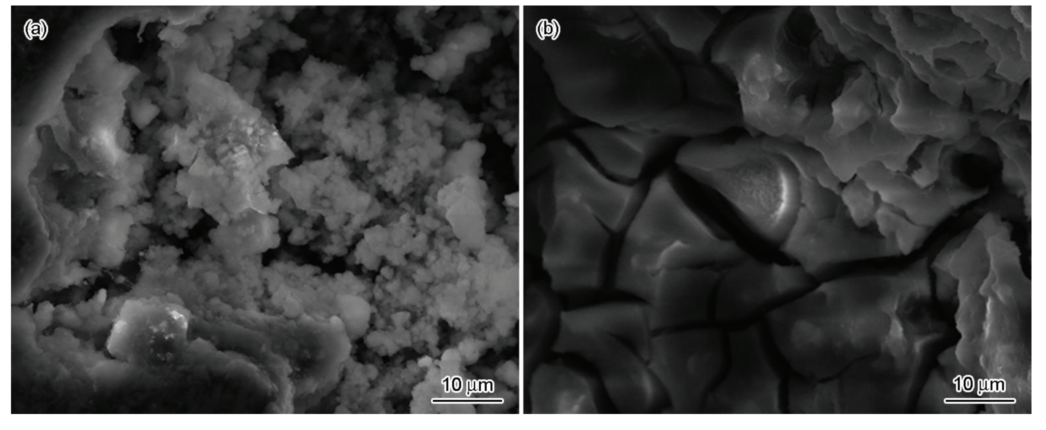
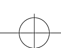


图8 铝合金去除腐蚀产物前后的局部微观形貌

Fig.8 Localized corrosion morphologies for aluminum alloy before (a) and after (b) removing corrosion productss



表面钝化膜减小了阴极反应的强度，各温度条件下Al/SS偶对的I_g和电偶腐蚀敏感性等级均小于Al/Cu偶对的对应值。

3.2.3 不同面积比的Al/SS偶对电偶腐蚀 30 ℃下，将S_{Al}∶S_{SS}=20∶1，S_{Al}∶S_{SS}=1∶1，S_{Al}∶S_{SS}=1∶20面积比的Al/SS偶对浸泡在65%浓度乙二醇水溶液中。实验结果见图7。

由图7可知，Al/SS电偶对两相面积的比例对电偶电位E_g影响较大。由于阴阳极实验面积的大小改变了电极反应场所面积，导致Al/SS电偶对电偶电流强度大小顺序为$i_{g(1:1)}>i_{g(1:20)}>i_{g(20:1)}$，其分布规律与Al/Cu电偶对相似。$S_{Al}$∶$S_{SS}$=20∶1，$S_{Al}$∶$S_{SS}$=1∶1，$S_{Al}$∶$S_{SS}$=1∶20等3种面积比的Al/SS电偶对，对应的铝合金表面平均电偶电流强度分别为0.98，4.05和2.11 μA (对应的平均电偶电流密度I_g分别为0.13，1.08和5.63 μA·cm^{-2})。对应的电偶腐蚀敏感性等级分别为A级、C级和D级。同条件下的I_g比Al/Cu电偶对要小4~5倍。大阳极小阴极Al/SS电偶对中的铝合金具有良好的耐电偶腐蚀性能。

3.2.4 腐蚀形貌分析 Al/SS电偶对在90 ℃下，65%乙二醇水溶液中实验20 h后，铝合金表面腐蚀严重处的微观形貌见图8。

由图8可知，铝合金蚀坑(孔)处有大量的$Al(OH)_3$堆积。去掉腐蚀产物后，蚀孔底部存在大量的裂纹。说明铝合金与304不锈钢偶接后，铝合金受电偶腐蚀加速作用，导致了铝合金组织裂纹的产生。

4 结论

(1) 随着乙二醇浓度的升高，Al/Cu和Al/SS偶对的平均电偶电流密度I_g下降，铝合金电偶腐蚀敏感性等级下降。

(2) 温度和面积因素对铝合金的电偶腐蚀影响较大。随着温度的升高，Al/Cu和Al/SS偶对的I_g增大；随着S_c/S_a比例的增大，Al/Cu和Al/SS偶对的I_g也增大。Al/Cu和Al/SS两种电偶对具有相似的电偶腐蚀规律。

(3) 浓度、温度或面积因素相同的条件下，Al/Cu偶对I_g均大于Al/SS偶对，对应地Al/Cu偶对中铝合金电偶腐蚀敏感性等级高于Al/SS偶对。

参考文献

[1] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 45

[2] 金星, 饶楚仪, 高立新. 铝合金在乙二醇-水模拟冷却液中的腐蚀行为 [J]. 材料保护, 2011, 44: 15

[3] 齐学辉. 丙烯腈装置盐水主管夹套渗漏原因分析及对策 [J]. 石油化工设计, 2007, 24(4): 23

[4] 张继心, 张巍, 李久青. 镁合金在水-乙二醇体系中的电偶腐蚀及缓蚀剂 [J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(3): 263

[5] Song G L, St John D. Corrosion behavior of magnesium in ethylene glycol [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 1381

[6] Nikenejad K M, Danaee I, Attar A A, et al. Corrosion of alloy steel in 30% ethylene glycol solution and CrO_4^{2-} under hydrodynamic condition [J]. J. Iron Steel Res. Int., 2013, 20(6): 82

[7] Danaee I, Niknejad K M, Attar A A. Corrosion behavior of AISI 4130 steel alloy in ethylene glycol-water mixture in presence of molybdate [J]. Mater. Chem. Phys., 2012, 135: 658

[8] Zhang G A, Xu L Y, Cheng Y F. Mechanistic aspects of electrochemical corrosion of aluminum alloy in ethylene glycol-water solution [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 8245

[9] HB/T5374-87. 不同金属电偶电流测定方法 [S]

[10] GB/T15748-1995. 船用金属材料电偶腐蚀试验方法 [S]

[11] SH/T 0085-91. 发动机冷却液腐蚀测定法 (玻璃器皿法) [S]

[12] 徐亚娟. 镁合金与异种合金的电偶腐蚀及防护研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2010

[13] 陈兴伟, 吴建华, 王佳. 电偶腐蚀影响因素研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 363

[14] 龚敏, 余祖孝, 陈琳. 金属腐蚀理论及腐蚀控制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009

